420°C环境下 30MeV $^{107}Ag^{5+}$离子辐照后核石墨的截面微区拉曼表征与缺陷演化规律研究

李一言[1,2] 贺周同[2] 赵修良[1] 彭善成[2,3] 马慧磊[2,3]

1（南华大学 核科学技术学院 衡阳 421001）

2（中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800）

3（中国科学院大学 北京 101408）

摘要 在第四代反应堆中，核石墨作为慢化体和反射体材料服役于高温和高通量的快中子辐照环境中。快中子辐照会在核石墨中产生大量的弗伦克尔缺陷对。这些缺陷经过湮灭、扩散、最终形成更大的缺陷团簇，从而改变核石墨的微观结构，进而改变核石墨的宏观性能。因此，研究核石墨在高温辐照条件下的缺陷演化行为和机理对提高反应堆安全性具有重要意义。本研究采用 30 MeV 的 $^{107}Ag^{5+}$离子在 420 ℃下辐照 IG-110 核石墨来模拟核石墨在快中子辐照过程中的缺陷演化行为。通过微区拉曼光谱对 IG-110 核石墨截面结构进行表征，并对比 IG-110 核石墨不同深度处的拉曼光谱特征参数和辐照损伤剂量之间的关系，研究 IG-110 微观结构随辐照损伤剂量(DPA, Displacements Per Atom)的演化行为。研究结果表明，随着注量的增加，核石墨拉曼光谱的特征参数 D 峰高度与 G 峰高度比值(I_D/I_G)、G 峰半高宽(FWHM(G), Full Width at Half Maximum of the G peak)以及 G 峰的偏移量都显著增加。与 $^{58}Ni^{5+}$辐照样品相比，相同辐照损伤剂量下，$^{107}Ag^{5+}$辐照的石墨拉曼光谱的 I_D/I_G 和 FWHM(G)更大。相同的 FWHM(G)下，$^{107}Ag^{5+}$辐照的石墨拉曼光谱的 I_D/I_G 比 $^{58}Ni^{5+}$辐照样品大。这些结果说明更重的重离子辐照会在核石墨中引起更高速率的缺陷积累，从而更快地导致石墨晶粒尺寸变小，并促进纳米晶化进程。

关键词 重离子辐照；IG-110 核石墨；微区拉曼光谱；缺陷演化规律；高温辐照；截面拉曼成像

中图分类号 TL99

Exploring the defects evolution in nuclear graphite by using micro-Raman characterization on the cross-section of 30 MeV $^{107}Ag^{5+}$ ion irradiated nuclear graphite at 420°C

Li Yiyan[1,2] He Zhoutong[2] Zhao Xiuliang[1] Peng Shancheng[2,3] Ma Huilei[2,3]

1(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

3(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

上海市自然科学基金(No. 19ZR1468100)资助

第一作者：李一言，男，1998 年出生，2020 年毕业于南华大学获学士学位，现为硕士研究生，研究领域为粒子束对材料的辐照损伤，专业为核科学与技术

通信作者：赵修良，E-mail：zhaoxiul@usc.edu.cn

Supported by the Natural Science Foundation of Shanghai (No. 19ZR1468100)

First author: Li Yiyan, male, born in 1998, graduated from University of South China with a Bachelor's degree in 2020, master student, focusing on the irradiation damage of materials caused by ion beams, major in Nuclear Science and Technology

Corresponding author: Zhao Xiuliang, E-mail: zhaoxiul@usc.edu.cn

Abstract **[Background]** Within GEN-IV reactors, nuclear graphite plays a crucial role as both a moderator and reflector in an environment characterized by high temperatures and intense fast neutron irradiation. The exposure to fast neutron irradiation induces the formation of numerous Frankel defects in the nuclear graphite. These defects undergo processes of annihilation and diffusion, ultimately giving rise to larger defect clusters. This transformation in the microstructure of nuclear graphite directly impacts its macroscopic properties, necessitating a thorough investigation. **[Purpose]** The paramount significance lies in comprehensively studying the evolution of defects in nuclear graphite under conditions of high-temperature irradiation. This research is essential for advancing reactor safety. **[Methods]** This study employed 30 MeV $^{107}Ag^{5+}$ ions to irradiate IG-110 nuclear graphite at 420 ℃ to simulate the defect evolution behavior during fast neutron irradiation of nuclear graphite. The energy loss, defect distribution, and ion implantation profiles of 30 MeV $^{58}Ni^{5+}$ and $^{107}Ag^{5+}$ ion beams bombarding standard nuclear graphite ICRU-906 (density of 2.26 g/cm3, displacement energy of 28 eV) were calculated using the full cascade damage model in the SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) software. The cross-sectional structure of IG-110 nuclear graphite was characterized using micro-Raman spectroscopy. The relationship between the Raman spectroscopic features at various depths of IG-110 nuclear graphite and the irradiation damage dose was compared to investigate the evolution of IG-110 nuclear graphite microstructure with increasing irradiation damage dose (DPA, Displacements Per Atom). **[Results]** With the increase in particle fluence, the characteristic parameters of the Raman spectra of nuclear graphite, including the I_D/I_G ratio (the ratio of the D peak height to the G peak height), the Full Width at Half Maximum of the G peak (FWHM(G)), and the shift of the G peak, all show significant increments. When compared to samples irradiated with $^{58}Ni^{5+}$ at the same irradiation damage dose, the graphite Raman spectra irradiated with $^{107}Ag^{5+}$ demonstrate higher I_D/I_G ratios and FWHM(G). At the same FWHM(G) level, the I_D/I_G ratio of the graphite Raman spectra irradiated with $^{107}Ag^{5+}$ is greater than that of the samples irradiated with $^{58}Ni^{5+}$. **[Conclusion]** The results suggest that irradiation with heavier ions induces a higher rate of defect accumulation in nuclear graphite, leading to a more rapid reduction in graphite grain size and promoting the progression towards nanocrystallization.

Key words Heavy Ion Irradiation, IG-110 Nuclear Graphite, Micro-Raman Spectroscopy, Defect Evolution Laws, High-temperature Irradiation, Cross-sectional Raman Imaging

核石墨具有耐高温、耐辐照、耐腐蚀和易加工等优良性能，自从成功地应用于芝加哥一号堆(Chicago Pile I)以来，它作为一种优秀的中子慢化体和中子反射体材料在核反应堆中被广泛应用[1]。近年来，随着第四代反应堆迅速发展，高温气冷堆以及熔盐堆也采用核石墨作为慢化体材料和反射体材料[2, 3]。虽然核石墨的研究已经持续了半个世纪，但随着石墨生产技术的进步以及新型反应堆对核石墨性能更高的要求，近年来核石墨的研究重新受到重视[4-7]，特别是其在反应堆中高温和高通量快中子辐照环境下的行为[8, 9]。核石墨一般是由石油焦作为骨料颗粒，采用煤沥青作为粘结剂，经过混捏、成型后，再经过焙烧、浸渍和石墨化而成[10]。核石墨在反应堆中服役过程中受快中子辐照会产生大量的弗伦克尔缺陷对，这些点缺陷经过湮灭，移动，复合后形成更大范围的缺陷团簇，导致核石墨的微观结构发生变化，进而改变核石墨构件宏观尺寸和性

能，最终影响石墨堆芯的寿命[11]。因此，有必要研究核石墨在辐照条件下的缺陷和微观结构演化过程，进一步了解核石墨的辐照损伤机理，以提高石墨堆的安全性和反应堆寿命。

在材料测试堆中开展快中子辐照成本高、辐照周期长，且辐照后样品有较强的放射性[12]。而离子束辐照相较于测试堆中的快中子辐照，具有缺陷产生速率更快、温度控制更精确（±10 ºC）[12]、残余放射性更低、可使用的设施更多等优点。因此人们常用离子辐照模拟快中子辐照来研究核石墨的辐照损伤行为[13]。一般而言，人们将离子辐照分为轻离子辐照（包含质子和氦离子辐照）和重离子辐照[12]。轻离子在材料中的射程大，有更小的样品活化，但采用轻离子辐照容易导致样品温度升高，因为轻离子辐照有较大的电子能损份额[12]；而且轻离子辐照产生的级联碰撞范围较小、缺陷密度较稀疏[12]。而重离子辐照一般有更高的缺陷产生率、与快中子辐照更接近的级联碰撞尺寸[14]；同时，采用较高能量（能量一般在 4~30 MeV 以避免快重离子辐照效应[15]）的重离子辐照，可以在核石墨产生带有缺陷浓度梯度的辐照损伤区域，结合辐照后核石墨截面的微区结构分析可以实现通过单一注量的核石墨研究不同损伤缺陷浓度下，核石墨的结构演化规律，这在研究性能分散性较大的核石墨的辐照效应中特别有用[16]。

拉曼光谱对核石墨中的缺陷结构特别敏感，具有高灵敏度和对样品无损伤等优点[17]，常被用于分析石墨材料中的点缺陷和缺陷团簇[18]，能够对石墨中的缺陷密度进行分析[19]。石墨拉曼光谱的 D 峰（1360 cm^{-1}，激发光源 532 nm）对应石墨中芳香环呼吸振荡模式[20]，该模式只有当石墨晶体出现缺陷，对称破缺使原本禁止越迁的声子发生越迁时，该峰才会出现。G 峰（1580 cm^{-1}）对应的 sp^2 碳杂化键的拉伸模式[21]。Ferrari 等人[18, 22]根据拉曼光谱的特征参数(I_D/I_G, FWHM(G), G 峰峰位等)的演变过程，提出了从石墨到无定形碳的三阶段模型。第一阶段对应石墨纳米晶化过程。在这一阶段，随着石墨中缺陷增加，晶粒尺寸减小，石墨拉曼光谱的 I_D/I_G, FWHM(G)和 G 峰峰位都相应增加，而且 I_D/I_G 和 FWHM(G)成比例增加。第二阶段对应石墨非晶化过程。该阶段 I_D/I_G 和 G 峰峰位降低，FWHM(G)增加，在 I_D/I_G 与 FWHM(G)在纳米晶化过程中的线性关系被打破，对应着石墨中缺陷进一步增加，石墨逐渐非晶化。第三阶段对应石墨从非晶态向不定形碳发展，在该阶段，I_D/I_G 减小，FWHM(G)和 G 峰峰位增加，缺陷进一步积累，导致石墨不定形化。人们常使用拉曼光谱的这些特征参数来描述核石墨中辐照缺陷的密度以及石墨因辐照导致的微观结构演化过程。

结合激发光源耦合在显微镜中的微区拉曼光谱仪可达亚微米的空间分辨率，非常

适合用于较高能量重离子辐照后的石墨样品的截面分析，以实现通过一个注量的样品研究不同辐照损伤剂量下，石墨的结构演化[16]。在我们的前期工作中采用了 30 MeV 的 $^{58}Ni^{5+}$离子在 420 ℃下辐照核石墨，通过微区拉曼分析了带有辐照缺陷梯度的石墨截面，成功地获得了核石墨在该温度下辐照的缺陷演化规律。但重离子种类众多，在相同的能量下，随着离子的核数增加，辐照过程中产生的初级离位原子(PKA, Primary Knock-on Atom)平均能量均加，级联碰撞的尺寸也随之增大，可能对核石墨的缺陷演化过程产生一定影响[14]。目前对不同核数的重离子辐照核石墨的实验研究还较少，有必要对此展开研究。

本文在前期 420 ℃环境下采用 30 MeV $^{58}Ni^{5+}$离子辐照 IG-110 核石墨工作的基础上[23]，在此温度采用 30 MeV 的 $^{107}Ag^{5+}$离子继续对 IG-110 核石墨进行不同注量的辐照研究；采用微区拉曼光谱对核石墨的辐照截面进行表征，获得了截面的二维拉曼成像；并通过石墨拉曼光谱的特征参数 I_D/I_G、FWHM(G)以及 G 峰的峰位偏移来研究 30 MeV 的 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照 IG-110 核石墨的微结构影响规律；进一步对比前期 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照结果，研究了不同核数的离子辐照对核石墨在不同辐照损伤剂量下结构的影响。

1 实验方法

1. 1 实验材料

本实验采用由日本 Toyo Tanso 公司生产的细晶粒核石墨 IG-110，其主要性能如表 1 所示。辐照前，将 IG-110 核石墨样品切割成 20×3 mm（长×宽），厚度约 40 μm 的核石墨薄片，并在去离子水和丙酮中进行超声清洗，以除去核石墨表面的污染物。随后在 120 ℃真空环境中烘干水分，并使用铜夹具固定核石墨，方便辐照时拿取。

表 1 IG-110 的标称物理力学性能

Table 1 Nominal physical and mechanical properties of IG-110.

性质 Properties	IG-110
块体密度 Bulk density (g·cm^{-3})	**1.77**
晶粒尺寸 Grain size (μm)	**20**
孔隙度 Porosity (%)	**21.3**
孔径尺寸 Pore throat size (μm)	**2.0**
抗拉强度 Tensile Strength (MPa)	**39.2**
抗压强度 Compressive Strength (MPa)	**78.4**
热膨胀系数 Coefficient of Thermal Expansion (10^{-6}·℃$^{-1}$)	**4.5**
热导率 Coefficient of Thermal Conductivity (W·m^{-1}·K^{-1})	**120**

1.2 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照实验

离子辐照实验在英国曼彻斯特大学的 Dalton Cumbrian Facility (DCF)的 5 MV 加速器[24]上进行。在孔径和样品之间用带负电的抑制环抑制二次电子激发。实验过程中，使用陶瓷加热片将温度加热到 400 ℃，并用热电偶和热像仪实时监测温度，热像仪显示离子束辐照使样品的温度升高 20 ℃，因此实际的辐照温度为 420 ℃。使用离焦的 30 MeV $^{107}Ag^{5+}$离子束进行辐照，以在样品上获得相对均匀的注量。通过测量样品电流来确定离子注量。在选择离子种类时，考虑了加速器性能和离子核数，$^{107}Ag^{5+}$离子核数更大，具有足够的离子注入深度以及比 $^{58}Ni^{5+}$离子更高的辐照损伤率，便于辐照实验以及后续表征分析。使用不同的注量的 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照 IG-110 样品，具体的辐照条件以及与我们之前的工作[23]中 $^{58}Ni^{5+}$的实验条件的对比如表 2 所示。

表 2 核石墨材料的离子辐照参数

Table 2 Ion irradiation parameters of nuclear graphitic materials.

离子 Ions	温度 Temperature(℃)	离子能量 Ion Energy(MeV)	注量 Fluence (ions/cm^2)	辐照损伤剂量 Displacements per atom(dpa)
$^{107}Ag^{5+}$	**420**	**30**	**0.3×10^{16}**	**2.32**
$^{107}Ag^{5+}$	**420**	**30**	**0.9×10^{16}**	**6.02**
$^{58}Ni^{5+}$	**420**	**30**	**0.5×10^{16}**	**2.70**
$^{58}Ni^{5+}$	**420**	**30**	**1.2×10^{16}**	**6.21**
$^{58}Ni^{5+}$	**420**	**30**	**2.3×10^{16}**	**12.15**
$^{58}Ni^{5+}$	**420**	**30**	**3.7×10^{16}**	**19.46**

1.3 拉曼光谱测量

$^{107}Ag^{5+}$离子辐照后核石墨横截面上的微区拉曼表征示意图如图 1 所示。为采集样品横截面的拉曼光谱，将离子辐照后的样品夹在两块长方体铜块之间，然后与铜块一道嵌入导电树脂中，再使用 3 μm 砂纸进行打磨，并用 1 μm 砂纸和 50 nm 金刚石悬浊液依次抛光，确保核石墨横截面光滑平整，最后清洗、干燥后用于进一步表征。

核石墨的拉曼光谱采用英国雷尼绍公司的型号为 Renishaw inVia 的拉曼光谱仪采集。如图 1(a)所示，实验中使用 532 nm 绿色激光的 Via Reflex 显微拉曼光谱仪（Renishaw，共聚焦模式）采集拉曼光谱和进行拉曼光谱线扫及面扫。在拉曼光谱采集过程中使用 5 mW 的激光功率和 10 s 的采集时间，以避免激光对样品的影响。光谱测量范围定义在 1000-2000 cm^{-1} 之间，以包含石墨拉曼光谱的 D, G, D'峰。为了进行高空间分辨率的拉曼光谱线扫描和面扫描，在实验过程中使用 50×物镜。通过耦合拉曼光谱仪中配备的微动 XY 载物台，在拉曼线扫描和面扫描过程中达到了约 1 μm 的空间分辨率。如图 1(b)

所示，在采用微区拉曼光谱对样品截面进行面扫描时，设置的 x 轴（深度方向）步长为 1 μm，y 轴（横向方向）步长为 2 μm，每个拉曼光谱二维成像图的大小为 20（深度）×15（横向）个像素，扫描面积为 20 μm×30 μm，以获取高空间分辨率的拉曼光谱二维成像图。采用 WiRE 5.1 软件对拉曼光谱的 D, G, D'峰进行拟合，以获取各个峰的峰位，高度，半高宽等信息，用于分析石墨样品中离子辐照导致的不同深度处的微观结构变化。分峰拟合过程各峰都使用了 Lorentzian-Gaussian 混合函数峰形[25]。

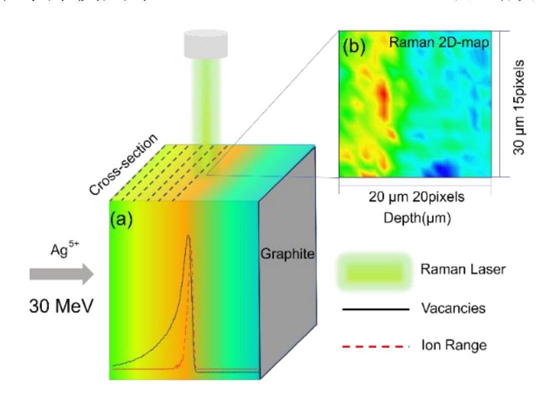


图 1 样品辐照与横截面微区拉曼光谱扫描示意图。(a) 微区拉曼装置示意图，(b) 二维拉曼光谱物理与像素尺寸（彩色见网络版）

Fig. 1 Schematic diagram of sample irradiation and cross-sectional micro-Raman spectroscopy. (a) Schematic diagram of the micro-Raman device ,(b) Two-dimensional Raman spectroscopy physics and pixel size (color online)

1.4 SRIM 模拟

为了模拟 $^{58}Ni^{5+}$ 和 $^{107}Ag^{5+}$离子在核石墨中诱导的缺陷分布，能量损失过程以及注入离子分布，采用 SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)[26]软件的全级联损伤模型计算了 30 MeV $^{58}Ni^{5+}$和 $^{107}Ag^{5+}$离子束轰击标准核石墨 ICRU-906（密度为 2.26g/cm^3，移位能为 28eV)的能量损失，缺陷分布与注入离子分布。

2　结果与讨论

30 MeV $^{58}Ni^{5+}$和 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照核石墨过程中的能量损失、缺陷分布和注入离子分布计算结果如图 2 所示。其中图 2(a)为 30 MeV 的 $^{58}Ni^{5+}$和 $^{107}Ag^{5+}$离子在核石墨不同深度处的电子能损(Electron energy loss)。可以看出随着深度的增加，电子能损逐渐降低。在深度约为 6.9 μm 处，$^{107}Ag^{5+}$离子电子能损接近于 0，而 $^{58}Ni^{5+}$离子则在大约 8 μm 后才逐渐降低。图 2(b)为两种离子的核能损(Nuclear energy loss)随注入深度的变化。在深度约为 6.4 μm 处，$^{107}Ag^{5+}$离子的核能损峰值约为 116 keV/nm，在深度约为 8.2 μm 处，$^{58}Ni^{5+}$离子的核能损峰值约为 57 keV/nm。这是因为 $^{107}Ag^{5+}$具有更多的核数，其核

阻止本领更大。图 2(c)为电子能损和核能损的总和。由图 2(c)可以看出入射离子的能量损失开始由电子能损主导，逐渐变为核能损主导，直到损失完所有能量。图 2(d,e)分别为 $^{58}Ni^{5+}$和 $^{107}Ag^{5+}$离子在核石墨中的空位分布和离子分布，$^{58}Ni^{5+}$诱导的空位和离子分布分别在约 8.3 μm 和 8.5 μm 深度处达到峰值。$^{107}Ag^{5+}$诱导的空位和离子分布分别在约 6.7 μm 和 7.0 μm 处达到峰值。由于 $^{107}Ag^{5+}$离子的核能损峰值更大，而核能损是导致辐照损伤的主要原因[27]。因此，$^{107}Ag^{5+}$离子在核石墨中的缺陷产生效率(18265 displacements/ion)比 $^{58}Ni^{5+}$离子(9873 displacements /ion)更高。计算结果还显示，$^{107}Ag^{5+}$离子传递给初级离位原子(PKA)的能量平均约为 3.408 MeV，$^{58}Ni^{5+}$离子传递给初级离位原子的能量平均约 1.554 MeV。

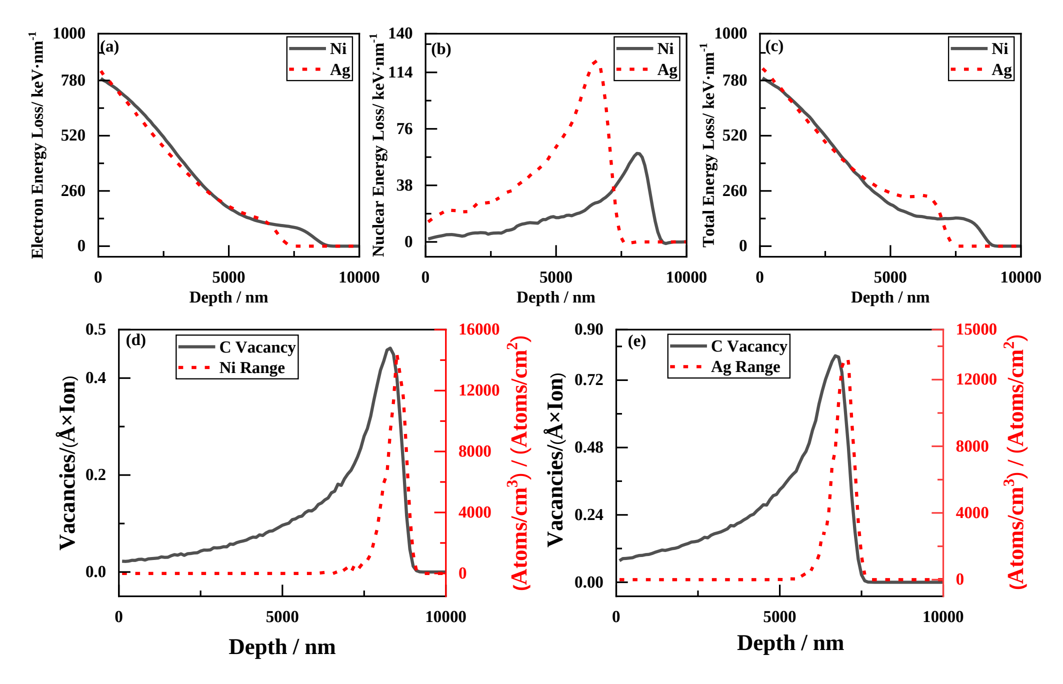


图 2 使用全级联损伤模型计算出 30MeV $^{58}Ni^{5+}$和 $^{107}Ag^{5+}$离子在核石墨(ICRU-906)靶中的能量损失和两种离子产生的空位与离子分布(a)电子能损，(b)核能损，(c)离子总能损，(d) $^{58}Ni^{5+}$，(e) $^{107}Ag^{5+}$

Fig. 2 Use the all-cascade damage model to calculate the energy loss of 30MeV $^{58}Ni^{5+}$ and $^{107}Ag^{5+}$ ions in graphite carbon (ICRU-906) target, the vacancies and ion distributions generated by the two types of ions (a) Electron Energy Loss, (b) Nuclear Energy Loss, (c)Total Energy Loss, (d) $^{58}Ni^{5+}$, (e) $^{107}Ag^{5+}$.

为研究 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照在核石墨中不同深度下引起的缺陷演化，使用拉曼光谱仪沿着离子注入方向对核石墨的横截面进行线扫描，所得的拉曼光谱经 G 峰高度归一化后的结果见图 3。其中，图 3(a, b) 分别显示了注量为 0.3×10^{16} 和 0.9×10^{16} ions/cm^2 的 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照后的拉曼线扫描结果。图 3(c, d)分别为两种注量下不同深度处的典型拉曼光谱。

从图 3(a, b)可见，随着深度的增加，线扫描图分为两个明显不同的区域。图 3(a)中，

深度为 0-7 μm 的区域在离子的射程内，是辐照区域，7 μm 之外的区域则为未辐照区域。在辐照区域内，拉曼光谱会随深度的变化而产生明显变化。相反，在未辐照区域内，拉曼光谱则基本保持不变。图 3(b)也呈现了类似的变化规律。

为更直观地看到不同深度处的拉曼光谱，在图 3(c, d)中展示了表面、深度为 1 μm、3 μm、5 μm、7 μm 以及典型的未辐照区域的拉曼光谱。从图 3(c, d)中明显可以看到在该温度下 30MeV 的 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照后的 IG-110 核石墨在同深度的拉曼光谱都有明显的 D 峰(约 1360 cm^{-1})、G 峰(约 1580 cm^{-1})和 D'峰(约 1620 cm^{-1})。且 D 峰与 G 峰相对较为独立，两峰间的鞍部高度较低。这是因为辐照实验中的高温条件会抵消部分辐照产生的缺陷[28]，但是高温环境只能恢复部分缺陷，无法使石墨完全恢复到未辐照的状态[29]。Lasithiotakis 等人[30]发现辐照后退火会降低 I_D/I_G，Johns 等人[31]在使用高温中子辐照石墨时，也观察到缺陷的生成和恢复达到稳定的现象，这是因为空位等缺陷在高温时能够扩散，而这些缺陷可能会复合或形成更大的缺陷团簇[32]。因此在辐照温度为 420℃的条件下，不同深度的石墨都仍保持着较好的石墨结构[13]。

在图 3(c)中还可以观察到，在深度小于 7 μm 的辐照区域内，随着深度的增加，D 峰逐渐增强，且 D 峰与 G 峰的半高宽也随之增加。在深度约 7 μm 的拉曼光谱中，D 峰高度与 D 峰半高宽和 G 峰的半高宽达到最大值。在深度大于 7 μm 的未辐照区域，D 峰高度较小并基本保持不变。由于 D 峰高度的增加和展宽对应核石墨中缺陷数量的增加[33]，表明核石墨在 7μm 深度范围内，缺陷随深度的增加而增加，并在深度为 7 μm 处缺陷浓度达到峰值。这与图 3(e)中模拟的 $^{107}Ag^{5+}$离子在核石墨中产生的缺陷随深度变化的结果相吻合。在图 3(d)中也展示了相同的趋势，D 峰高度与 D 峰半高宽和 G 峰的半高宽在深度约 7 μm 处达到最大值。

为进一步研究 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照对核石墨微结构的影响，我们采用微区拉曼光谱对 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照的 IG-110 的核石墨样品的截面进行面扫描。为获得拉曼光谱特征参数的二维成像图，对所获取的拉曼光谱进行了拟合。在拟合过程中，首先将所采集的拉曼光谱扣除多次函数基线，然后使用 Lorentzian-Gaussian 混合函数进行分峰拟合。原始区域和较高辐照损伤区域典型的拉曼光谱拟合结果见图 4。在图中，青色渐变区域表示去除的本底，红色区域代表 D 峰，蓝色区域代表 G 峰，绿色区域代表 D'峰。从图 4 中可以明显看到，核石墨样品的未辐照区域和受到较大辐照损伤的区域均可采用这三个峰很好地拟合。

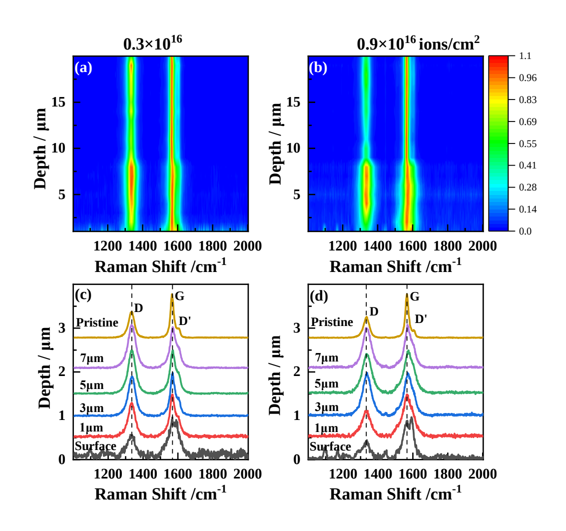


图 3 30MeV $^{107}Ag^{5+}$离子辐照后的核石墨不同深度处的拉曼光谱对比。线扫图:(a) 0.3×10^{16} ions/cm^2, (b) 0.9×10^{16} ions/cm^2；不同深度处典型的拉曼光谱:(c) 0.3×10^{16} ions/cm^2, (d) 0.9×10^{16} ions/cm^2（彩色见网络版）

Fig. 3 Normalized Raman spectra of nuclear graphite irradiated by $^{107}Ag^{5+}$ ions as a function of different depths. The line scan graph (a) 0.3×10^{16} ions/cm^2 (b) 0.9×10^{16} ions/cm^2; typical Raman spectra at different depths: (c) 0.3×10^{16} ions/cm^2 ,(d) 0.9×10^{16} ions/cm^2 . (color online)

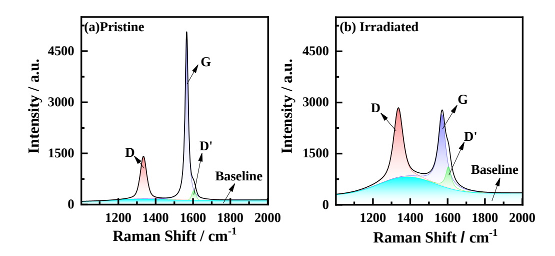


图 4 核石墨在辐照前后典型的拉曼光谱拟合。(a)原始核石墨；(b)辐照后核石墨。（彩色见网络版）

Fig. 4 Schematic diagram of the Raman spectra fitting for nuclear graphite. (a) Pristine nuclear graphite , (b) Irradiated nuclear graphite. (color online)

在拉曼光谱拟合的基础上，我们将核石墨拉曼光谱的 D 峰和 G 峰的峰位(Peak Position)、峰面积(Peak Area)、峰半高宽(FWHM)以及峰的高度(Peak Height)的二维成像绘成灰度映射图展示在图 5 中。图中，横向从左往右表示离子注入方向，灰度值代表相应拉曼光谱特征参数值的大小。图 5(a, c, e, g)分别对应注量为 0.3×10^{16} ions/cm^2的 D 峰峰位、D 峰半高宽、G 峰峰位以及 G 峰半高宽的灰度映射图。图 5(a1, c1, e1, g1)则对应注量为 0.9×10^{16} ions/cm^2下 D 峰峰位、D 峰半高宽、G 峰峰位以及 G 峰半高宽的的灰度映射图。这些参数的灰度映射图均以 7 μm 深度为分界线，左侧较亮，右侧偏暗，并且在深度约 7 μm 处亮度最大。这与图 2(e)所示的核石墨中的缺陷分布范围一致，说明 D 峰和 G 峰的峰位，半高宽可以反映核石墨中微观缺陷的演变规律。这些图明暗边界处的弯曲可能是由于人造核石墨的多孔结构导致的[34]。核石墨由石墨化填料的焦炭颗粒和石墨化沥青基粘结剂颗粒复杂排列形成，制作过程中会在颗粒间形成微米级的

孔隙[35]，这些孔隙不会导致离子能量损失。

图 5(b, f)分别对应注量为 0.3×10^{16} ions/cm^2 的 D 峰面积和 G 峰面积随深度变化的灰度映射图，图 5(b1, f1) 对应注量为 0.9×10^{16} ions/cm^2 的 D 峰面积和 G 峰面积随深度变化的灰度映射图。可以看到 D 峰和 G 峰的面积随深度的变化规律不明显，并且在高损伤情况下，很难将核石墨拉曼光谱的 G 峰和 D'峰分离。因此，使用 D 峰和 G 峰的面积来讨论核石墨中的缺陷演变规律是困难的[36]。

图 5(d, h)分别对应注量为 0.3×10^{16} ions/cm^2 样品的 D 峰和 G 峰高度随深度变化的灰度映射图。图 5(d1, h1)分别对应注量为 0.9×10^{16} ions/cm^2 的 D 峰和 G 峰高度随深度变化的灰度映射图。可以看出，D 峰高度随深度的变化不明显，但代表 G 峰高度的图 5(h, h1)以 7 μm 深度为界线，左侧较暗，右侧较亮。说明 G 峰高度对核石墨中的微观结构变化敏感。

根据前面提到的石墨结构演化的三阶段模型[18, 22]，G 峰宽度与晶粒尺寸相关[37, 38]，随着 FWHM(G)的增加，对应石墨的晶粒尺寸减小。从图 5(g, g1)所示 FWHM(G)的灰度映射图可以观察到，在深度为 7 μm 处，辐照区域的 FWHM(G)明显大于未辐照区域，这说明 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照会导致拉曼光谱的 FWHM(G)增加，进一步证明辐照会导致核石墨中的缺陷积累。图 5(g1)中辐照区域的 FWHM(G)大于图 5(g)中对应区域，这说明随着注量的增加，$^{107}Ag^{5+}$离子会在核石墨中产生更多的缺陷，核石墨晶粒更小。

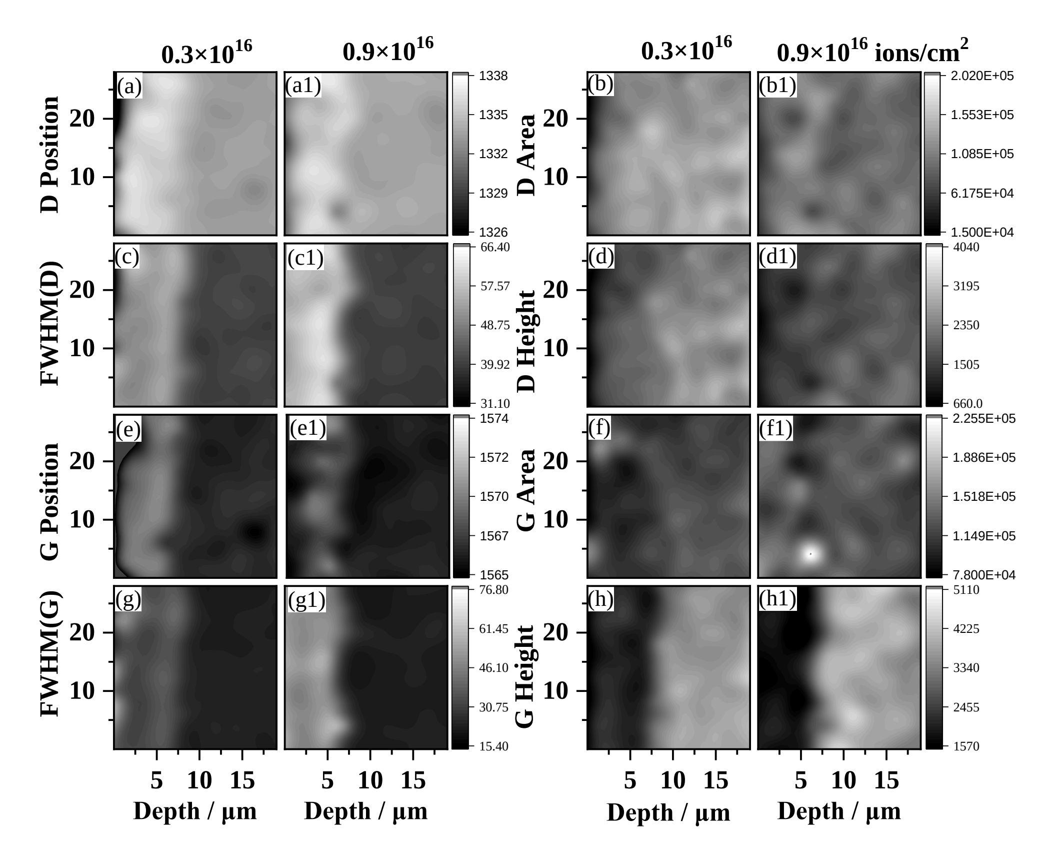


图 5 不同注量下 D 峰和 G 峰不同参数的灰度映射图。0.3×10^{16} ions/cm^2：（a）D 峰峰位，（b）D 峰面积，（c）D 峰半高宽，（d）D 峰高度，（e）G 峰峰位，（f）G 峰面积，（g）G 峰半高宽，（h）G 峰高度；(a1)-(h1)为 0.9×10^{16} ions/cm^2 注量下对应的拉曼参数 。

Fig. 5 Grayscale map of different parameters for the D peak and G peak under different doses. 0.3×10^{16} ions/cm^2：(a) D Position,(b) D Area ,(c) FWHM(D),(d)D height,(e) G Position,(f) G Area,(g) FWHM(G),(h)G height,(a1)-(h1) are the corresponding Raman parameter under 0.9×10^{16} ions/cm^2

根据石墨结构演化的三阶段模型[18, 22]，拉曼光谱特征参数 I_D/I_G 可以用于衡量石墨中的缺陷密度，这是因为石墨的 D 峰来源于石墨缺陷导致的对称破缺后产生的声子跃迁[22]，I_D/I_G 越大表示石墨中的缺陷浓度越高[37, 39]。为了分析不同注量下 $^{107}Ag^{5+}$离子在核石墨中产生的缺陷浓度，将图 5(d, h)对应位置的数据相除获得注量为 0.3×10^{16} ions/cm^2 样品的 I_D/I_G 灰度映射图。同理，可以获得注量 0.9×10^{16} ions/cm^2 的 I_D/I_G 的灰度映射图。对应的结果如图 6(a, b)示。从图中可以清晰地看到，核石墨的 I_D/I_G 在约 7 μm 处有明显的界线，左侧为辐照区域，I_D/I_G 更大，右侧为未辐照区域，I_D/I_G 更小。我们将图 6(a, b)中每个位置的 I_D/I_G 与深度的关系绘制成散点图，结果分别见图 6(c, d)。可以观察到两个注量下 I_D/I_G 都在约 7 μm 处达到峰值，然后在未辐照区域迅速减小并趋于稳定。

随着注量的增加，石墨中会生成大量缺陷，最终导致辐照区域的结构变得无序。根据 Tuinstra 和 Koenig 提出的 T-K 模型[40]，I_D/I_G 与晶粒尺寸(L_a)成反比。对比图 6(c, d)，0.9×10^{16} ions/cm^2 对应的 I_D/I_G 的峰值大于 0.3×10^{16} ions/cm^2 的峰值，说明随着注量的增

加，石墨中的缺陷更多，石墨晶粒尺寸减小，导致石墨纳米晶化，表明石墨正处于第一阶段。

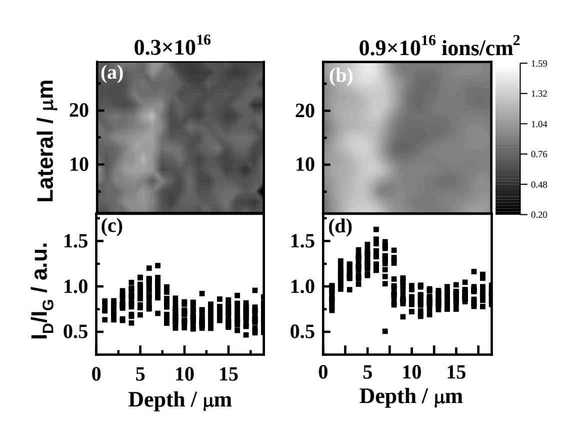


图 6 不同注量的 $^{107}Ag^{5+}$辐照核石墨在不同深度处的 I_D/I_G。（a）0.3×10^16 ions/cm² 灰度映射图，（b）0.9×10^16 ions/cm² 灰度映射图，（c）0.3×10^16 ions/cm² 散点图，（d）0.9×10^16 ions/cm² 散点图。

Fig. 6 Comparison of I_D/I_G at different depths of nuclear graphite irradiated by $^{107}Ag^{5+}$ ions with different fluences . (a) 0.3×10^{16} ions/cm² grayscale map,(b) 0.9×10^{16} ions/cm² grayscale map (c) 0.3×10^{16} ions/cm² scatter plots, (d) 0.9×10^{16} ions/cm² scatter plots.

与 I_D/I_G 相似，G 峰的峰位变化也能反应石墨中的微观缺陷数量。随着辐照注量的增大，G 峰蓝移[41, 42]，这表明石墨中的缺陷增多。首先为了量化不同注量对 G 峰的偏移的影响，在图 7(a, b)中展示了 0.3×10^{16} 和 0.9×10^{16} ions/cm² 注量下受辐照影响较大的核石墨拉曼光谱和未受辐照的核石墨拉曼光谱。0.3×10^{16} ions/cm² 造成 G 峰蓝移 7cm^{-1}，0.9×10^{16} ions/cm² 造成 G 峰蓝移 17cm^{-1}。证明了注量越大，G 峰蓝移越多，在石墨中产生的缺陷更多[22, 43]。为了增加结果的统计可靠性，在图 7(c, d)中绘制了 G 峰峰位的平均值随深度变化的散点图。在图 7(c)中，随着深度的增加，G 峰先从 1573 cm^{-1} 蓝移到峰值 1583 cm^{-1}，然后迅速红移到 1580 cm^{-1} 并保持稳定。在图 7(d)中，随着深度的增加，G 峰从 1580 cm^{-1} 蓝移到峰值约 1584 cm^{-1}，随后迅速红移至 1580 cm^{-1}。在两种注量下，G 峰的最大偏移都发生在损伤积累最多处(约 6-7 μm)，而且 0.9×10^{16} ions/cm² 的 $^{107}Ag^{5+}$ 辐照在损伤最大深度导致的 G 峰偏移量比注量为 0.3×10^{16} ions/cm² 导致的 G 峰偏移更多，这对应石墨结构演化的三阶段模型中的第一阶段，既石墨逐渐纳米晶化，说明在本实验中更高的辐照注量会导致石墨晶粒尺寸更小，同时积累更多缺陷。这与前面 I_D/I_G 和 FWHM(G)的分析结果相印证。图 7(c)中石墨的 G 峰位置在深度较浅(约 1-2 μm)时存在较大的偏差，这可能是由于酚醛树脂的影响。从图 3(c, d)中也可以观察到，深度较浅的核石墨拉曼光谱存在较多的噪声和较大的背景信号，这些因素会影响峰拟合的准确性。

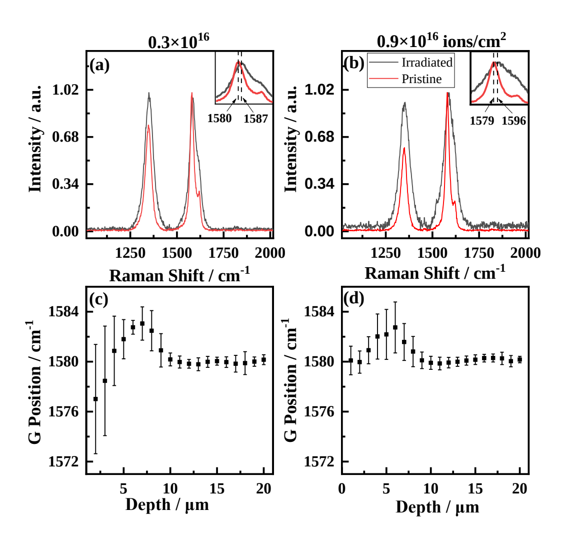


图 7 不同注量的核石墨 G 峰峰位变化。辐照损伤较大区域和未辐照区域的拉曼光谱对比图：(a) 0.3×10^{16} ions/cm^2，(b) 0.9×10^{16} ions/cm^2；不同深度处 G 峰峰位的标准误差图：(c) 0.3×10^{16} ions/cm^2，(d) 0.9×10^{16} ions/cm^2。

Fig. 7 The relationship between irradiation fluence and the G peak position of nuclear graphite. Comparison of Raman spectra between heavily irradiated regions and unirradiated regions: (a) 0.3×10^{16} ions/cm^2，(b) 0.9×10^{16} ions/cm^2；Standard error plots of G peak at different depths: (c) 0.3×10^{16} ions/cm^2，(d) 0.9×10^{16} ions/cm^2.

为了研究不同的重离子对核石墨的缺陷积累是否会产生影响。参考图 2(d, e)缺陷分布与深度的关系，根据(1)式将不同深度的缺陷换算为辐照损伤剂量(DPA)[44]。换算公式为：

$$DPA = \frac{Vacancies}{ions \times \text{Å}} \times \frac{Fluence \times 10^8}{Density} \quad (1)$$

式中：$\frac{Vacancies}{ions \times \text{Å}}$ 为平均每个入射离子在不同深度处单位深度内产生的空位数；Fluence 为离子辐照注量，单位为 ions/cm^2；Density 为原子密度，单位为 atom/cm^3。

图 8(a, b)中对比了 $^{107}Ag^{5+}$离子和 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照下核石墨的 I_D/I_G 和 FWHM(G)与辐照损伤剂量(DPA)之间的关系。其中 $^{58}Ni^{5+}$离子的数据来自我们前期的工作[23]。由于本次实验中 $^{107}Ag^{5+}$的辐照损伤剂量(DPA)最高为 6.02，因此对比 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照中 DPA≤6 的数据。如 8 图所示，随着辐照损伤剂量(DPA)的增加，I_D/I_G 和 FWHM(G)随之增加，而且 $^{107}Ag^{5+}$离子对应的 I_D/I_G 和 FWHM(G)增长速率更快。当 $^{107}Ag^{5+}$辐照损伤剂量达到约 6 dpa 时，I_D/I_G 约为 1.34，FWHM(G)约为 55.18；而 $^{58}Ni^{5+}$辐照损伤剂量达到约 6 dpa 时，I_D/I_G 约为 1.08，FWHM(G)约为 48。在相同的 DPA 下，$^{107}Ag^{5+}$离子辐照比 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照使 IG-110 的拉曼光谱的 I_D/I_G 和 FWMH(G) 增加更多。这说明 $^{107}Ag^{5+}$离子在核石墨中积累缺陷的效率比 $^{58}Ni^{5+}$离子更高。从级联碰撞角度分析，这可能是因为在相同辐照条件下，$^{107}Ag^{5+}$离子传递给初级离位原子(PKA)的能量(平均约 3.408 MeV)，比 $^{58}Ni^{5+}$离子传递给初级离位原子的能量(平均约 1.554 MeV)更高，更高能量的 PKA 原子会在核

石墨中产生更大范围的级联碰撞以及更多的缺陷[14, 45]，最终导致核石墨中产生缺陷的速率更快。从电子能损角度分析，这是因为电子能损会导致核石墨中的缺陷恢复，使核石墨在高能重离子辐照下更稳定[27]。SRIM 计算结果显示，30 MeV 的 $^{58}Ni^{5+}$离子在核石墨中的电子能损(平均约 29.481 MeV)高于 $^{107}Ag^{5+}$离子的电子能损(平均约 29.052 MeV)，因此在 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照过程中，核石墨内有更多的缺陷被退火。最终以上两种因素共同导致了相同的辐照损伤剂量(DPA)下，$^{107}Ag^{5+}$离子会比 $^{58}Ni^{5+}$离子在核石墨中产生更多的缺陷。Gaweda 等[46]也发现，与 He^{+}离子相比，更重的 Ar^{+}辐照核石墨的 I_D/I_G 更高，表明更重的离子辐照时，核石墨中的缺陷更多。

在图 8(a, b)中还可以观察到，随着 DPA 的增加，$^{107}Ag^{5+}$离子和 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照的 I_D/I_G 和 FWHM(G)都呈增加趋势，并未出现下降现象。根据石墨结构演化的三阶段模型[18, 22]，本实验辐照的核石墨的结构演化仍处于第一阶段，拉曼光谱表现为 I_D/I_G 和 FWHM(G)增加[39, 47]。这是因为随着离子辐照损伤剂量的增加，核石墨中会产生大量的 PKA 原子，进而产生大量级联碰撞，这将在石墨烯层内和层间产生大量的缺陷[14]，如石墨烯的层间原子会增加、石墨烯层间出现螺旋位错、沿平面的棱柱边位错等缺陷[48]。这些缺陷也可能导致石墨烯层曲折、断裂和褶皱缺陷[49-51]。石墨中缺陷积累和石墨晶粒尺寸减小将导致石墨纳米晶化。

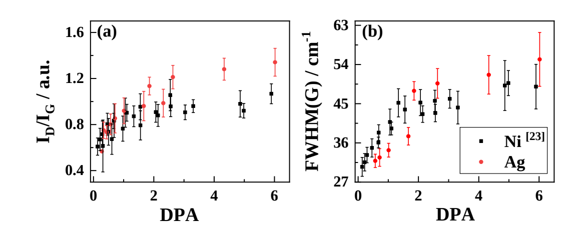


图 8 $^{107}Ag^{5+}$离子和 $^{58}Ni^{5+}$离子[23]辐照 IG-110 的拉曼光谱特征参数随 DPA 变化的散点图。(a) I_D/I_G，(b) FWHM(G)

Fig. 8 Scatter plot showing the variation of Raman spectral characteristic parameters of IG-110 irradiated with $^{107}Ag^{5+}$ and $^{58}Ni^{5+}$[23] ions as a function of displacement per atom (DPA). (a) I_D/I_G, (b) FWHM(G)

M.R. Ammar 等人[13]发现石墨拉曼光谱的 I_D/I_G 和 FWHM(G)呈线性关系，并对石墨化曲线进行了分析。为了进一步研究 $^{107}Ag^{5+}$离子和 $^{58}Ni^{5+}$离子在核石墨中产生的缺陷演化规律，对图 8 中的 I_D/I_G 和 FWHM(G)数据进行处理，结果如图 9 所示。红色实心圆点和红色空心圆点分别表示 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照区域和未辐照区域的核石墨拉曼光谱数据，黑色实心方块和黑色空心方块分别表示 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照区域和未辐照区域的核石墨拉曼光谱数据，绿线为参考文献[13]中不同温度下石墨化数据的拟合直线。数据处理过程中

对每个核石墨样品在同一深度采集到的 I_D/I_G 和 FWHM(G)计算了平均值和标准差，并将其与 $^{58}Ni^{5+}$离子数据[23]进行对比，如图 9 所示。$^{107}Ag^{5+}$离子和 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照数据的线性拟合结果如表 3 所示。$^{107}Ag^{5+}$离子的 FWHM(G)变化范围在约 30-60cm^{-1}之间，拟合斜率为 0.02058。图 9 未辐照区域中，$^{107}Ag^{5+}$离子辐照导致的 FWHM(G)主要分布在约 20 - 26 cm^{-1}之间，I_D/I_G 随 FWHM(G)的增加而增加。两种离子辐照区域的拟合曲线均未偏离绿色的石墨化直线，这说明核石墨仍保持较完整的晶体结构，证明本实验中核石墨的结构演化过程处于三阶段模型的第一阶段，核石墨逐渐纳米晶化，这也与前面 I_D/I_G, FWHM(G)和 G 峰峰位的分析结果相印证。在图 9 中，对于相同的 FWHM(G)，$^{107}Ag^{5+}$辐照区域测得的 I_D/I_G 比 $^{58}Ni^{5+}$辐照区域的更大，这说明更重的重离子辐照会在核石墨中产生更多的微观缺陷，缺陷积累效率更高，晶粒尺寸更小，从而导致核石墨纳米晶化。

表 3 $^{107}Ag^{5+}$ 和 $^{58}Ni^{5+}$[23]拟合结果对比

Table 3 Comparison of fitting results for $^{107}Ag^{5+}$ and $^{58}Ni^{5+}$[23]

离子种类 Ion species	拟合结果 Fitting results I_D/I_G=
$^{107}Ag^{5+}$	0.02058*(FWHM(G)+9.53)
$^{58}Ni^{5+}$	0.027*(FWHM(G)-7)

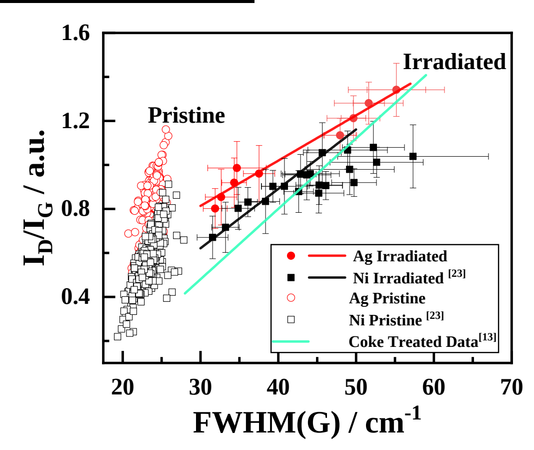


图 9 不同离子辐照区域内（实心符号）和未受辐照区域（空心符号）的 I_D/I_G vs FWHM(G)

Fig. 9 I_D/I_G vs FWHM(G) for irradiated regions (solid symbols) and unirradiated regions (hollow symbols) under different ion irradiations.

3 结语

本研究采用了 30 MeV 的 $^{107}Ag^{5+}$离子束在 420 ℃下辐照核级石墨 IG-110，并利用拉曼光谱研究不同离子束辐照对核石墨的影响。结合 SRIM 模拟结果，验证了重离子辐照在核石墨中产生的损伤深度分布。通过分析拉曼光谱的 I_D/I_G，FWHM(G)和 G 峰峰位，得到以下结论。

（1）30 MeV 的 $^{107}Ag^{5+}$离子辐照会在核石墨表面产生厚度约为 7 μm 的缺陷层，通过分析核石墨截面的拉曼光谱特征值（I_D/I_G，FWHM(G)和 G 峰峰位），实现了在一个核石墨样品中得到不同辐照损伤剂量梯度(0-6 dpa)下的缺陷演化规律。

（2）在辐照温度为 420℃，辐照损伤剂量高达 6 dpa 时，I_D/I_G、FWHM(G)和 G 峰峰位均随注量的增加而增加。根据核石墨结构演化的三阶段模型，本实验中核石墨的结构处于三阶段模型中的第一阶段，晶粒尺寸减小，核石墨逐渐纳米晶化。通过拟合 $^{107}Ag^{5+}$和 $^{58}Ni^{5+}$辐照区域的 I_D/I_G 和 FWHM(G)的线性关系，也证明本实验中核石墨仍保持较好的晶体结构，处于向纳米晶化发展的阶段。

（3）在相同 DPA 下，$^{107}Ag^{5+}$离子比 $^{58}Ni^{5+}$离子辐照的核石墨拉曼光谱的 I_D/I_G 和 FWHM(G)更大。说明相同辐照损伤剂量下，核数更多的离子在核石墨中的缺陷积累效率更高。

致谢　非常感谢英国曼彻斯特大学 Dalton Cumbrian Facility (DCF)，EPSRC 英国国家离子束中心和 Henry Royce 研究所的支持，并感谢 DCF 的工作人员帮助进行离子辐照。感谢上海同步辐射设备(SSRF)的用户实验辅助系统对拉曼表征的帮助。

作者贡献声明　李一言：样品数据处理分析，文章的起草撰写及最终版本修订；贺周同：实验设计与可行性分析，统筹论文总体规划及修改；赵修良：文章框架指导与修订；彭善成、马慧磊：样品测试。

参考文献

1　Kelly B T. GRAPHITE - THE MOST FASCINATING NUCLEAR MATERIAL [J]. Carbon, 1982, **20**(1): 2-11.DOI: /https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90066-5.

2　Tian D, Shi L, Sun L, et al. Installation of the graphite internals in HTR-PM [J]. Nuclear Engineering and Design, 2020, **363**.DOI: /10.1016/j.nucengdes.2020.110585.

3　Locatelli G, Mancini M, Todeschini N. Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects [J]. Energy Policy, 2013, **61**: 1503-20.DOI: /10.1016/j.enpol.2013.06.101.

4　Lu W, Li M-Y, Li X-W, et al. Experimental study on the oxidation behavior and microstructural evolution of NG-CT-10 and NG-CT-20 nuclear graphite [J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, **30**(11).DOI: /10.1007/s41365-019-0693-0.

5 Yang X, Gao Y-T, Zhong Y, et al. Stress analysis of the TMSR graphite component under irradiation conditions [J]. Nuclear Science and Techniques, 2018, **29**(12).DOI: /10.1007/s41365-018-0516-8.

6 Xu H-X, Lin J, Zhong Y-J, et al. Characterization of molten 2LiF–BeF2 salt impregnated into graphite matrix of fuel elements for thorium molten salt reactor [J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, **30**(5).DOI: /10.1007/s41365-019-0600-8.

7 Zhong Y, Yang X, Ding D, et al. Numerical study of the dynamic characteristics of a single-layer graphite core in a thorium molten salt reactor [J]. Nuclear Science and Techniques, 2018, **29**(10).DOI: /10.1007/s41365-018-0488-8.

8 Lee J J, Arregui-Mena J D, Contescu C I, et al. Protection of graphite from salt and gas permeation in molten salt reactors [J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, **534**.DOI: /10.1016/j.jnucmat.2020.152119.

9 Huang Q, Han X-Q, Liu P, et al. Ion-beam-assisted characterization of quinoline-insoluble particles in nuclear graphite [J]. Nuclear Science and Techniques, 2020, **31**(10).DOI: /10.1007/s41365-020-00813-7.

10 Freeman H M, Jones A N, Ward M B, et al. On the nature of cracks and voids in nuclear graphite [J]. Carbon, 2016, **103**: 45-55.DOI: /10.1016/j.carbon.2016.03.011.

11 Simmons J H W. CHAPTER 5 - THE EFFECT OF IRRADIATION ON THE THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF GRAPHITE [M]//SIMMONS J H W. Radiation Damage in Graphite. Pergamon. 1965: 102-35.

12 Was G S. Challenges to the use of ion irradiation for emulating reactor irradiation [J]. Journal of Materials Research, 2015, **30**(9): 1158-82.DOI: /10.1557/jmr.2015.73.

13 Ammar M R, Galy N, Rouzaud J N, et al. Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing [J]. Carbon, 2015, **95**: 364-73.DOI: /10.1016/j.carbon.2015.07.095.

14 Mckenna A J, Trevethan T, Latham C D, et al. Threshold displacement energy and damage function in graphite from molecular dynamics [J]. Carbon, 2016, **99**: 71-8.DOI: /10.1016/j.carbon.2015.11.040.

15 Zeng J, Liu J, Yao H J, et al. Comparative study of irradiation effects in graphite and graphene induced by swift heavy ions and highly charged ions [J]. Carbon, 2016, **100**: 16-

26.DOI: /10.1016/j.carbon.2015.12.101.

16 Zinkle S J, Snead L L. Opportunities and limitations for ion beams in radiation effects studies: Bridging critical gaps between charged particle and neutron irradiations [J]. Scripta Materialia, 2018, **143**: 154-60.DOI: /10.1016/j.scriptamat.2017.06.041.

17 Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. Phys Rev Lett, 2006, **97**(18): 187401.DOI: /10.1103/PhysRevLett.97.187401.

18 Niwase K. Raman Spectroscopy for Quantitative Analysis of Point Defects and Defect Clusters in Irradiated Graphite [J]. International Journal of Spectroscopy, 2012, **2012**: 1-14.DOI: /10.1155/2012/197609.

19 Li Z, Deng L, Kinloch I A, et al. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres [J]. Progress in Materials Science, 2023, **135**.DOI: /10.1016/j.pmatsci.2023.101089.

20 Nemanich R J, Solin S A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite [J]. Physical Review B, 1979, **20**(2): 392-401.DOI: /10.1103/PhysRevB.20.392.

21 Krishna R, Jones A N, Mcdermott L, et al. Neutron irradiation damage of nuclear graphite studied by high-resolution transmission electron microscopy and Raman spectroscopy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, **467**: 557-65.DOI: /10.1016/j.jnucmat.2015.10.027.

22 Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, **61**(20): 14095-107.DOI: /10.1103/PhysRevB.61.14095.

23 Zhu Y, He Z, Ma H, et al. High dose 30 MeV 58Ni5+ ion irradiation causes microstructure evolution in nuclear graphite at 400 °C [J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, **559**.DOI: /10.1016/j.jnucmat.2021.153460.

24 Leay L, Bower W, Horne G, et al. Development of irradiation capabilities to address the challenges of the nuclear industry [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2015, **343**: 62-9.DOI: /10.1016/j.nimb.2014.11.028.

25 Ferrari A C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects [J]. Solid State Communications, 2007, **143**(1-

2): 47-57.DOI: /10.1016/j.ssc.2007.03.052.

26 Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, **268**(11-12): 1818-23.DOI: /10.1016/j.nimb.2010.02.091.

27 Iveković D, Dubček P, Gajović A, et al. High-energy heavy ion irradiation of HOPG [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, **578**.DOI: /10.1016/j.jnucmat.2023.154370.

28 Galy N, Toulhoat N, Moncoffre N, et al. Ion irradiation to simulate neutron irradiation in model graphites: Consequences for nuclear graphite [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017, **409**: 235-40.DOI: /10.1016/j.nimb.2017.05.056.

29 Toulhoat N, Moncoffre N, Bérerd N, et al. Ion irradiation of 37Cl implanted nuclear graphite: Effect of the energy deposition on the chlorine behavior and consequences for the mobility of 36Cl in irradiated graphite [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, **464**: 405-10.DOI: /10.1016/j.jnucmat.2015.04.010.

30 Lasithiotakis M, Marsden B J, James Marrow T. Annealing of ion irradiation damage in nuclear graphite [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **434**(1-3): 334-46.DOI: /10.1016/j.jnucmat.2012.12.001.

31 Johns S, He L, Bustillo K, et al. Fullerene-like defects in high-temperature neutron-irradiated nuclear graphite [J]. Carbon, 2020, **166**: 113-22.DOI: /10.1016/j.carbon.2020.05.028.

32 Telling R H, Heggie M I. Radiation defects in graphite [J]. Philosophical Magazine, 2007, **87**(31): 4797-846.DOI: /10.1080/14786430701210023.

33 Krishna R, Jones A N, Marsden B J. Transmission electron microscopy, Raman and X-ray photoelectron spectroscopy studies on neutron irradiated polycrystalline graphite [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2015, **107**: 121-7.DOI: /10.1016/j.radphyschem.2014.10.005.

34 Jing S-P, Zhang C, Pu J, et al. 3D microstructures of nuclear graphite: IG-110, NBG-18 and NG-CT-10 [J]. Nuclear Science and Techniques, 2016, **27**(3).DOI: /10.1007/s41365-016-0071-0.

35 Pageot J, Rouzaud J N, Gosmain L, et al. Nanostructural characterizations of graphite waste from French gas-cooled nuclear reactors and links with 14C inventory [J]. Carbon, 2016, **105**: 77-89.DOI: /10.1016/j.carbon.2016.04.024.

36 Lucchese M M, Stavale F, Ferreira E H M, et al. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene [J]. Carbon, 2010, **48**(5): 1592-7.DOI: /10.1016/j.carbon.2009.12.057.

37 Martins Ferreira E H, Moutinho M V O, Stavale F, et al. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder [J]. Physical Review B, 2010, **82**(12).DOI: /10.1103/PhysRevB.82.125429.

38 Schuepfer D B, Badaczewski F, Guerra-Castro J M, et al. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy [J]. Carbon, 2020, **161**: 359-72.DOI: /10.1016/j.carbon.2019.12.094.

39 Qi W, He Z-T, Zhang B-L, et al. Behaviors of fine (IG-110) and ultra-fine (HPG-510) grain graphite irradiated by 7 MeV Xe26+ ions [J]. Nuclear Science and Techniques, 2017, **28**(10).DOI: /10.1007/s41365-017-0292-x.

40 Tuinstra F, Koenig J L. Raman Spectrum of Graphite [J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, **53**(3): 1126-30.DOI: /10.1063/1.1674108.

41 Bogdanov K, Fedorov A, Osipov V, et al. Annealing-induced structural changes of carbon onions: High-resolution transmission electron microscopy and Raman studies [J]. Carbon, 2014, **73**: 78-86.DOI: /10.1016/j.carbon.2014.02.041.

42 Ferrari A C, Rodil S E, Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides [J]. Physical Review B, 2003, **67**(15).DOI: /10.1103/PhysRevB.67.155306.

43 Kimata T, Kakitani K, Yamamoto S, et al. Raman spectroscopy of Ar+-irradiated graphite surfaces supporting platinum nanoparticles [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2019, **444**: 6-9.DOI: /10.1016/j.nimb.2019.02.005.

44 Egeland G W, Valdez J A, Maloy S A, et al. Heavy-ion irradiation defect accumulation in ZrN characterized by TEM, GIXRD, nanoindentation, and helium desorption [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **435**(1-3): 77-87.DOI: /10.1016/j.jnucmat.2012.12.025.

45 Christie H J, Robinson M, Roach D L, et al. Simulating radiation damage cascades in graphite [J]. Carbon, 2015, **81**: 105-14.DOI: /10.1016/j.carbon.2014.09.031.

46 Gawęda M, Wilczopolska M, Suchorab K, et al. Surface and in-depth structural changes in nuclear graphite irradiated with noble gases described with Raman imaging [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2023, **538**: 103-9.DOI: /10.1016/j.nimb.2023.02.036.

47 Huang Q, Lei Q, Deng Q, et al. Raman spectra and modulus measurement on the cross section of proton-irradiated graphite [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017, **412**: 221-6.DOI: /10.1016/j.nimb.2017.09.004.

48 Chartier A, Van Brutzel L, Pageot J. Irradiation damage in nuclear graphite at the atomic scale [J]. Carbon, 2018, **133**: 224-31.DOI: /10.1016/j.carbon.2018.03.024.

49 Heggie M I, Suarez-Martinez I, Davidson C, et al. Buckle, ruck and tuck: A proposed new model for the response of graphite to neutron irradiation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, **413**(3): 150-5.DOI: /10.1016/j.jnucmat.2011.04.015.

50 Johns S, He L, Kane J J, et al. Experimental evidence for 'buckle, ruck and tuck' in neutron irradiated graphite [J]. Carbon, 2020, **159**: 119-21.DOI: /10.1016/j.carbon.2019.12.028.

51 Karthik C, Kane J, Butt D P, et al. Neutron irradiation induced microstructural changes in NBG-18 and IG-110 nuclear graphites [J]. Carbon, 2015, **86**: 124-31.DOI: /10.1016/j.carbon.2015.01.036.